

文章编号 1004-924X(2024)10-1470-11

高精度煤质成分快速定量分析 LIBS 系统研究

刘树林¹, 王 猛¹, 李 安², 张 颖², 刘晓东², 刘瑞斌^{2*}

(1. 西安科技大学 机械工程学院, 陕西 西安 710054;

2. 北京理工大学 物理学院, 北京 100081)

摘要:煤质成分的快速、高精度定量分析是工厂对能源高效利用的重要环节。本文通过利用搭建的激光诱导击穿技术煤质快速分析仪, 对所采集煤样工业特性固定碳(FixC), 灰分(Ash), 干燥无灰基的挥发分(Vdaf), 热值(Q)进行了定量测量, 并对测得的数据与实验室人工测量数据进行对比分析, 检验得出该方法在煤质分析方面准确快速。通过对设备稳定性和动态精密度的测试, 结果表明了快速煤质分析仪具有较高的稳定性, 满足国标规定值。在预测灰分分布跨度为 5%~60% 的煤样时, 通过增加样品量, 增加模型中对大灰分煤样的预测权重, 实现预测均方根误差 RMSEP<1% 的预测精度, 挥发分和全硫的 RMSEP<1%, 热值的 RMSEP<0.18 MJ/kg。预测结果均达到工业分析要求, 可以满足工业现场的应用需求, 具有应用于煤质在线检测方面的广阔前景。

关键词:激光诱导击穿光谱; 定量分析; 快速煤质分析; 稳定性

中图分类号:O443.4 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/OPE.20243210.1470

Study on LIBS system for high-precision coal components rapid and quantitative analysis

LIU Shulin¹, WANG Meng¹, LI An², ZHANG Ying², LIU Xiaodong², LIU Ruibin^{2*}

(1. School of Mechanical Engineering, Xi'an University of Science and Technology,
Xian 710054, China;

2. School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

* Corresponding author, E-mail: liusir@bit.edu.cn

Abstract: The rapid and high-precision quantitative analysis of coal quality components is an important link for factories to efficiently utilize energy. This article quantitatively measured the industrial characteristics of fixed carbon (FixC), ash (Ash), volatile matter (Vdaf), and calorific value (Q) of the collected coal samples using our laser induced breakdown technology coal quality rapid analyzer. The measured data were compared with manual measurement data in the laboratory, and it was verified that this method is accurate and fast in coal quality analysis. Through testing the stability and dynamic precision of the equipment, the results indicate that the rapid coal quality analyzer has high stability and meets the national standard requirements. When predicting coal samples with a distribution span of 5%~60% ash content, by increasing the sample size and increasing the prediction weight of high ash content coal samples in the model, the prediction accuracy of root mean square error RMSEP<1%, volatile matter and total sulfur RM-

收稿日期: 2023-11-08; 修订日期: 2023-12-20.

基金项目: 科技部重点研发计划资助项目 (No. 2018YFC2001100)

SEP<1%, and calorific value RMSEP<0.18 MJ/kg can be achieved. The predicted results all meet the requirements of industrial analysis and can meet the application needs of industrial sites, with broad prospects for application in online coal quality detection.

Key words: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); quantitative analysis; rapid coal analyzer; stability

1 引言

煤炭是世界上最丰富的不可再生能源之一,但是煤炭燃烧带来的污染是巨大的,所以实时煤炭分析技术对于燃煤优化,节能减排,煤质分析至关重要^[1]。激光诱导击穿光谱技术(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)因其快速,原位的检测技术,全元素检测的能力,以及少制备或者无需制备样的优点^[2-3]成为煤炭分析的主要方法。

基于LIBS的快速全元素分析技术通过将一束高能激光聚焦到测试位点,当激光脉冲的能量密度大于样品的击穿阈值时,样品表面物质就会被剥离、激发和原子化,继而产生等离子体。通过光纤光谱仪采集等离子体的内部被激发元素的原子、离子发射谱线以及连续的韧致辐射信号,分析谱图中元素对应的特征峰位置、强度、宽度等信息即可以实现样品的定性以及定量分析。

在国内外,已经有众多研究团队将LIBS技术应用于工业在线分析,已覆盖从单个指标到多种元素。Gaft等人^[4-5]在南非的奥普提莫姆煤矿进行了为期四个月的性能测试,利用LIBS装置对煤样灰分含量进行了详细的分析。Romero等人^[6-8]在美国宾夕法尼亚州的蒙图尔发电站使用一个安装在传送带上的在线LIBS装置对煤样进行检测,利用基于人工神经网络(Artificial Neural Network, ANN)的算法对数据进行处理分析。Ottesen等人^[9-12]在美国加利福尼亚州利弗莫尔的桑迪亚国家实验室对单个煤颗粒中的硅、铝、镁、钙、铁和钛元素的无机组分进行了原位在线定量测量。为了提高LIBS技术在工业现场的稳定性,Blevins等人^[13]开发了升级版实验室LIBS系统,通过使用回声光谱仪和改进后的光学探针,可以应对更恶劣的实验条件。Deng等人^[14]在美国尼斯卡尤纳通用电气全球研究中心,用LIBS

快速在线分析IGCC电厂的固体煤与合成气,以取代相对耗时的离线分析方法。

也有部分研究着眼于煤燃烧产物与废渣的分析。Deguchi等人^[15]在日本原町火电厂1号机组锅炉的排气管上安装了MLIBS-UC2002原型机组,用于分析粉煤灰中的未燃烧碳,其分析结果与JIS M8815之间相关性的SD值为0.27%,表现出了足够的准确性。Stipe等人^[16]对过滤器上积累的煤尘中的二氧化硅颗粒进行了定量分析。结果表明,LIBS检测灵敏度是传统傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform infrared spectroscopy, FTIR)技术的25倍。Chen等人对煤粉粒流进行了直接检测^[17],通过压片光谱迁移学习提出了煤粉粒流成分检测。Ctvrtnickova等人^[18]在西班牙应用LIBS和热机械分析(Thermomechanical analyzer, TMA)预测煤和煤混合物的沉渣倾向。陈等人利用LIBS测量了煤粉流的控制因素,其结果可用于指导煤粉流的实际在线测量^[19]。LIBS技术可以快速精确地检测C, H, Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K, Mn, Sr, Ba元素含量,而TMA可以分析计算煤渣指数。结果表明,可以使用LIBS和TMA取代耗时和昂贵的电感耦合等离子体发射光谱技术(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)。Redoglio等人^[20]在意大利利用实验室级别的LIBS装置系统分析了7块原煤岩。

国内外已有少量集成检测装置的研究。Chadwick等人^[21-23]在澳大利亚利用多个光谱仪和CCD探测器设计了一个集成的LIBS装置,体积为50 cm×60 cm×30 cm,并将其应用于两个电厂。利用该装置对低灰褐煤(1.6%灰+67%水分含量)煤样中的Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Ca, C和H元素进行快速分析。结果表明,其检出限LoD为0.01%,可重复性为10%(运行超过一个月),并且价格相对合理(4万美元)。Deguchi等

人^[24]在日本利用自动 LIBS 装置设计了一种熔炉监测系统,在高温高压条件下检测粉煤灰、焦炭和煤粉中的 C 含量。与其他传统方法所需 30 min 以上的采样时间相比,该系统的分析过程十分快速,在 1 min 内就能够获得所需结果。Yin 等人^[25-26]在中国开发了一个完全由软件控制的 LIBS 系统,包括 LIBS 装置和取样设备。元素分析的相对测量误差在 10% 以内,而灰分含量的相对测量误差在 2.29%~13.47% 范围内。Zhang 等人^[27]在中国也设计了一个完全由软件控制的 LIBS 系统,包括 LIBS 仪器、分析室和控制模块。定量分析采用支持向量机(Support Vector Machine, SVM)结合主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)建立预测模型,来测量灰分含量、挥发分含量和热值。

工业上应用 LIBS 技术进行煤质分析的设备主要分为三种类型:在线式、离线式和在线-制样式。在线式设备,分析仪安装在输煤皮带上,无需取样制样,直接对传送带上的流动煤样(包括煤粉、煤粒、煤块等)进行分析。离线式设备,取样制样系统位于输煤皮带附近,分析仪是独立的 LIBS 系统,类似于实验室分析仪,对处理得到的标准样进行分析。在线-制样式设备,通常由 LIBS 系统和自动取样系统集合组成,从输煤皮带中自动提取煤样,研磨,混合,压片,分析,然后再将其送回传送带。

在线式设备最便捷快速,直接将激光作用在传送带上的流动煤样,能更好满足实时在线分析的需求,然而这种测量通常存在较大的测量误差和较高的不确定度。离线式设备通过样品处理,能有效提高分析精度,但也需要更多的时间和人力劳动,即时性降低。在线-制样式设备是一种折衷的方案,通过自动制作一个表面平整且具有高代表性的样本,来提高分析性能,但缺点是复杂性高且价格昂贵。

本文使用基于 LIBS 技术的快速煤质分析系统的在线-制样式设备,对所采集的煤样进行定量分析和监测,包括工业指标分析的定量预测,通过该 LIBS 设备应用于煤质分析工业现场时的检测稳定性和检测精度进行全面评估,表明该 LIBS 设备现已完全达到工业分析的要求,

各类分析指标预测精度均满足国标规定。

2 煤质快速分析仪在煤质检测中的应用

2.1 数据获取及预测模型建立

随机选取 A 能源公司的 60 个煤样进行仪器标定,每个煤样均制成粒径小于 $0.2\ \mu\text{m}$ 的粉末,并取一定量粉末用 25 t 压力的压力机将粉末状样品压制成直径为 30 mm,厚度为 4 mm 的煤饼。随后将 60 个样品煤饼放置于 LIBS 分析仪(图 1)的样品台上进行激光打点和光谱数据采集。分析仪的激光脉冲(Quantel 200, USA)通过透镜 T ($f=100\ \text{mm}$)聚焦在样品表面。三轴电机驱动样品台 P,步长 $10\ \mu\text{m}$ 。信号采集部分由安装在光纤支架中的直径为 $200\ \mu\text{m}$ 的光纤和石英透镜 S 组成,焦距为 10 mm。距离传感器 J 用于优化载物台的 z 位置。随后,通过分辨率为 0.1 nm 的四通道光谱仪(Avantes, Netherlands)为一个样品采集光谱。延时和积分时间分别为 $1\ \mu\text{s}$ 和 $30\ \mu\text{s}$ 。共收集 60 组光谱数据,随机将 60 组光谱数据按照 3:1 比例分割为校正集(45 个)和测试集(15 个)用于定量分析模型建立。如无特殊说明,本文中所设计到的模型的验证集即为盲测样品,用于对模型的鲁棒性检验。



图 1 煤质快速分析仪

Fig. 1 Laser induced breakdown technology coal quality rapid analyzer

由于光谱数据具有高维、数据量巨大的特点,在进行模型建立前要对数据进行降维处理。本工作采用 PCA 的方法对原始数据进行预处

理,将原始的包含 8 192 个维度的光谱变量数据进行矩阵变换,将光谱数据由变量空间变换至主成分空间,其中主成分 1 的矢量方向标志着原始数据中方差信息最大的方向,主成分 2 的矢量方向标志原始数据中方差信息次大的方向,依此类推,最终可以用若干主成分来表示原始数据的主要信息,实现对高维数据的降维。PCA 的方法由于只考虑了原始数据的主要信息,为后续的量化分析去除冗余的光谱数据,建立的预测模型的效率、模型的预测精度得到大幅度提升。需要说明的是,主成分个数 n_{pc} 的选取至关重要,是 PCA 处理方法中的超参数,主成分个数选取过多会导致噪声数据被考虑,造成模型过拟合;个数较少,对原始数据的解释力不足,造成模型欠拟合,故应在模型建立过程中考虑 n_{pc} 大小对模型效果的影响。

根据统计学原理及规律,测试集的预测效果评价一般用决定系数 R^2 和均方根误差 RMSE 来评价,如式(1)~式(5)所示:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}}, \tag{1}$$
$$SS_{res} = \sum_i (y_i - f_i)^2, \tag{2}$$
$$SS_{tot} = \sum_i (y_i - \bar{y})^2, \tag{3}$$
$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i, \tag{4}$$
$$RMSE = \sqrt{\frac{SS_{res}}{n}}, \tag{5}$$

其中: $\bar{y}$ 为真值的平均值, f_i 为第 i 个样品的预测值, SS_{tot} 为总平方和, SS_{res} 为残差平方和。决定系数表征了预测值与真值的相关程度,均方根误差可以评价预测值与真值的接近程度,表征了模型的预测精度,若模型的预测效果较佳,则决定系数 R^2 越接近 1, RMSE 越接近 0。

如图 2 所示,建模过程中主成分个数选取 1~30 个,校正集和预测集的 R^2 随主成分个数增加而增加, RMSE 随主成分个数增加而下降。校正集由于是模型学习的集合,均方根误差的下降说明经过 PCA 后,原始数据中的方差信息被提取并

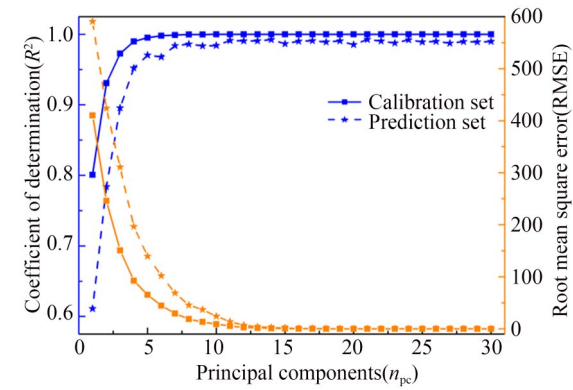


图 2 基于 PCA 建立煤参数预测模型过程中主成分个数 n_{pc} 的选取对测试集预测的影响。(左)决定系数 R^2 (右)预测结果的均方根误差 RMSE

Fig. 2 Influence of selecting the number of principal components n_{pc} in the process of establishing a coal parameter prediction model based on PCA on the prediction score of the test set. (Left) Determination coefficient R^2 (Right) Root mean square error RMSE of prediction results

逐渐被模型学习。可以看出,当主成分个数 $n_{pc}=13$ 时,预测集的两个评价参数的值已经趋于不变,故在后续的模型建立过程中,选取主成分个数为 13 个。不同于一般只考虑平均绝对误差 (Mean Absolute Error, MAE) 的交叉验证方式,此种主成分个数确定的方式综合考虑了预测结果的均方根误差和决定系数,对基于工业现场采集的数据集建模具有较好的效果。

基于上述分析,对煤样品的固定碳 (FixC), 灰分 (Ash), 干燥无灰基的挥发分 (Vdaf), 热值 (Q), 硫 (S) 分别进行基于 PCA 的回归模型建立, 模型的效果如图 3 所示。

从模型的校正集上看,其中灰分、热值的决定系数 R^2 均大于 0.99, 固定碳、挥发分和硫的预测模型 $R^2 \approx 0.97$, 各个参数的 RMSE 均小于 1 wt. %; 测试集上除挥发分、热值的决定系数略小 ($R^2 \approx 0.93$) 外,其余各参数的决定系数均大于 0.95, 预测均方根误差均在 1 wt. % 左右(固定碳略大)。煤质各参数预测模型的评估结果总结在表 1 中。

表 1 煤质各参数的预测模型效果评价结果

Tab. 1 Evaluation results of the effectiveness of prediction models for various parameters of coal quality

0		固定碳	灰分	挥发分	硫	热值
测试集	R^2	0.960 0	0.989 2	0.929 2	0.987 6	0.933 3
	RMSE	1.326 9	0.971 2	1.036 8	0.024 6	0.674 0

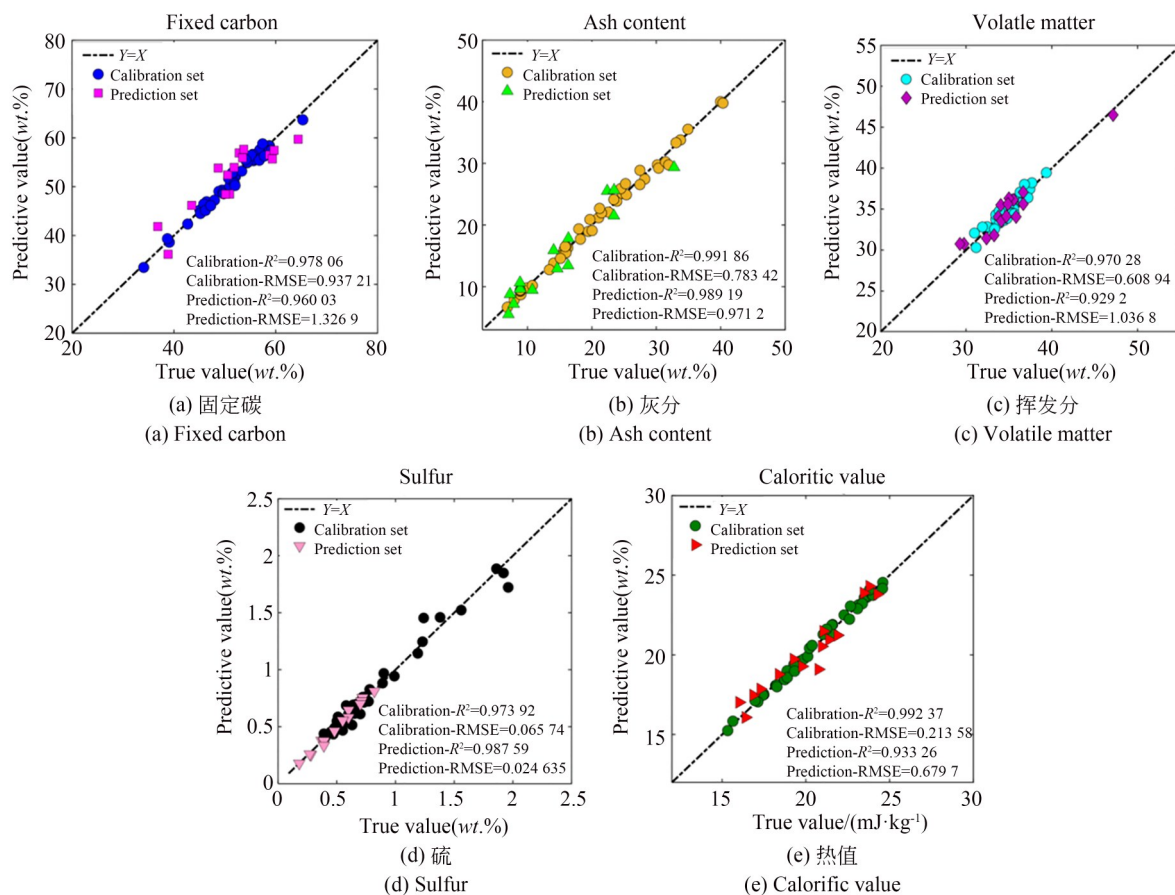


图 3 利用 LIBS 工业现场设备采集煤光谱数据并建立定量分析模型

Fig. 3 Using LIBS industrial on-site equipment to collect coal spectral data and establish a quantitative analysis model

2.2 鲁棒性分析

鲁棒性表征了检测设备能够稳定运行并输出满足检测精度的检测结果,尤其是对没有参加模型训练的样品数据而言,能够准确预测各参数值并能长期保持稳定是在工业应用中必须达到的要求。设备在长时间的使用过程中受到环境变化、人为操作的影响其检测精度会出现不同程度下降,软硬件综合协作能力较强的检测设备可以将精度下降的时间延长,对环境和人为误操作的允差能力变强。为评估设备在工业应用过程中的鲁棒性,随机选取 24 个模型外煤样品进行测试并对各参数的预测精度进行评估,结果如图 4 所示。

可以看出,在对煤的各项参数的预测鲁棒性分析中,固定碳、挥发分、热值的预测误差在个别样品上略大于 1%,大多数样品的预测值均小于 1%;灰分的预测误差对每个样品来说全部小于 1%;对硫的预测误差小于 0.15%,已经满足国家标准和工业现场应用的要求。

2.3 稳定性分析

设备稳定性,即设备在对样品的多个平行样重复测试并对其测试精度和测试值的波动性进行统计评价,是设备软硬件协作能力的综合表现,最终可以得出系统整体对环境的允差能力和对样品适用范围。随机选取 A 能源公司 5 种煤样 W1~W5,并利用 2.1 节中建立的预测模型对样品进行重复测试,每样分别制备 6 个平行样。对样品参数固定碳,灰分,干燥无灰基的挥发分,热值,硫的测试结果进行统计,结果如图 5~图 6 所示。

为对比 5 个样品的稳定性测试的结果和国标 (GB/T19952-2005) 中所规定的重复性精度,图 5 中每个子图中的黑色虚线标识了在真值上下浮动 1% 误差的位置,可以看出该系统对固定碳和灰分的稳定性测试中,5 个样品测试误差均小于国标规定的限值。图 6 为 5 个平行样品的硫含量和热值的测试误差,其中硫含量的棒状图的黑色

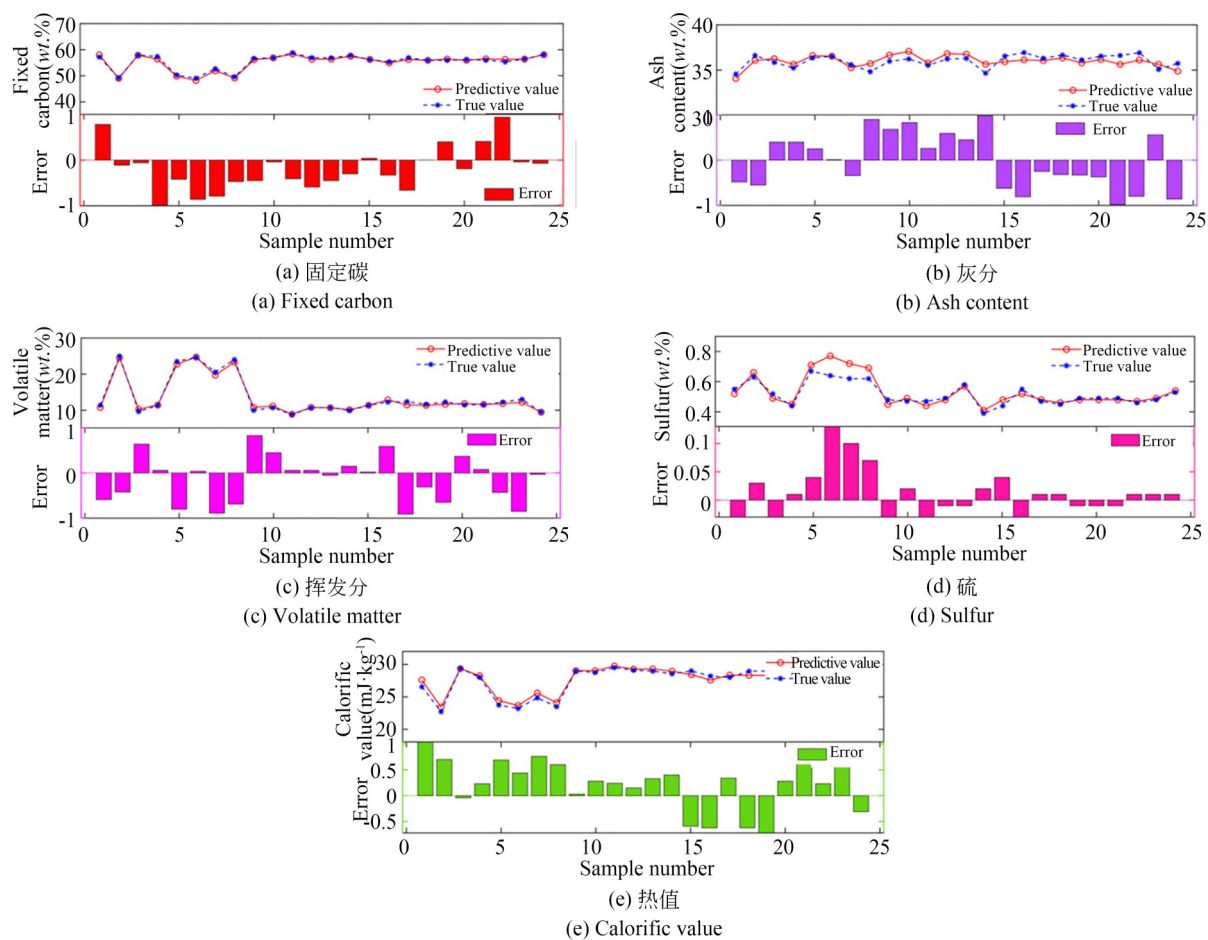
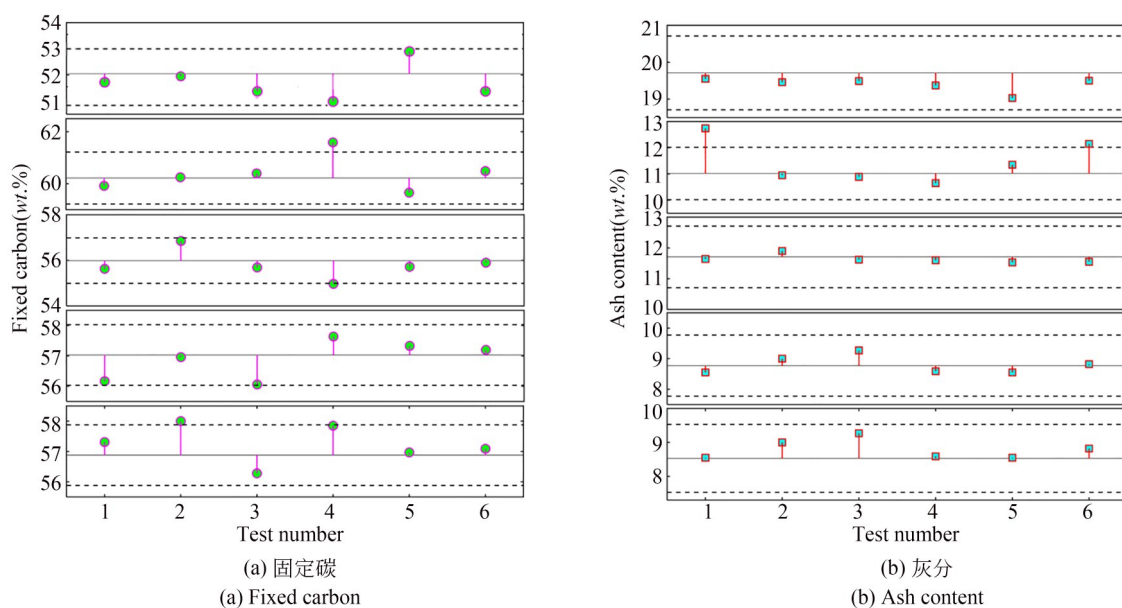


图 4 煤质快速定量分析设备模型验证结果

Fig. 4 Validation results of the coal quality rapid quantitative analysis equipment model

图 5 系统稳定性测试,棒状图的基线为对应样品的真值,子图中的黑色虚线标识了 $\pm 1 \text{ wt. } \%$ 的位置Fig. 5 System stability test, the baseline of the bar graph is the true value of the corresponding sample, and the black dashed line in the subgraph identifies the position of $\pm 1 \text{ wt. } \%$

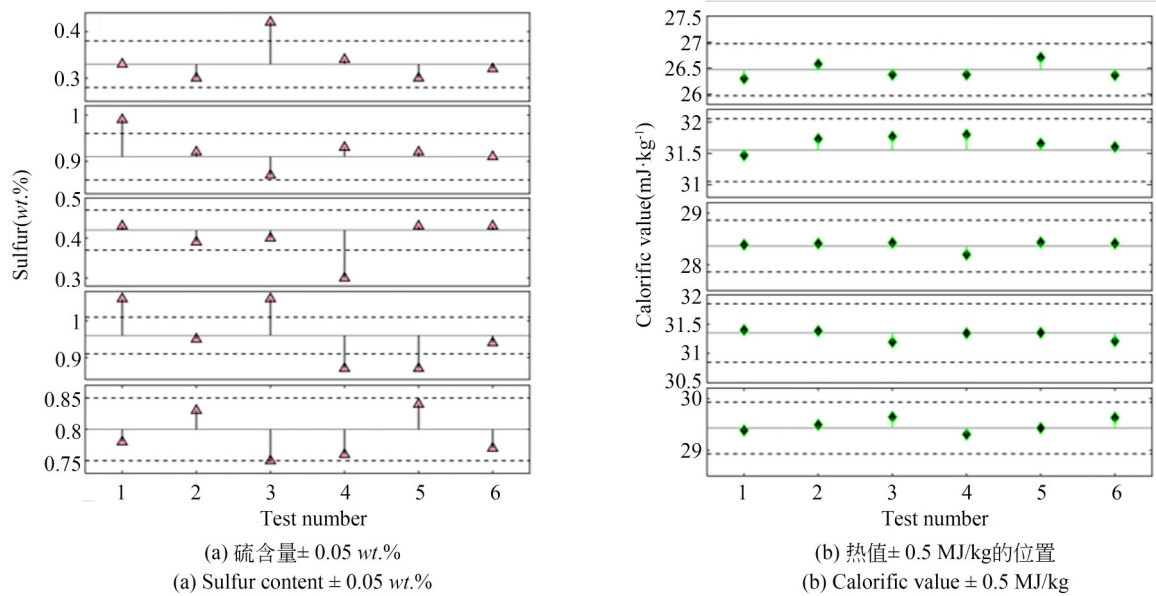


图 6 系统稳定性测试,棒状图的基线为对应样品的真值

Fig. 6 System stability test, the baseline of the bar graph is the true value of the corresponding sample

虚线标记了在真值上下浮动 0.05% 的位置,热值的测试统计图中黑色虚线表示真值上下浮动 0.5 MJ/kg 的位置,这些结果已经优于国标规定的重复性误差限值。

为进一步说明在平行样稳定性测试中测试结果的波动情况,利用(6)式计算标准偏差,结果如表 2 所示。

表 2 稳定性测试结果统计

Tab. 2 Statistics of stability test results

参数		W1	W2	W3	W4	W5
固定碳/%	真值	52.55	60.22	55.99	57.03	56.88
	平均值	51.74	60.39	55.79	56.89	57.25
	s	0.72	0.66	0.60	0.64	0.62
灰分/%	真值	19.71	11.02	11.71	8.77	8.53
	平均值	19.40	11.46	11.64	8.79	8.74
	s	0.19	0.82	0.13	0.29	0.70
硫/%	真值	0.33	0.91	0.42	0.96	0.80
	平均值	0.34	0.92	0.39	0.96	0.78
	s	0.04	0.03	0.05	0.08	0.03
热值 (MJ·kg ⁻¹)	真值	26.47	29.65	28.36	31.35	29.43
	平均值	26.44	31.67	28.37	31.31	29.48
	s	0.15	0.12	0.09	0.09	0.13

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{n - 1}}. \quad (6)$$

可以看出,5 种煤样的 5 组平行样固定碳、灰分的预测值波动均小于 1%,全硫预测值波动均小于 0.04%,热值的预测值波动小于 0.83 MJ/kg,挥发分由于缺少标准值,故未做比较。设备整体稳定性良好,在测试过程中无明显离群点产生。

2.4 动态精密度分析

精密度系指在相同条件下,对被测量进行多次反复测量,测得值之间的一致(符合)程度。从测量误差的角度来说,精密度所反映的是测得值的随机误差。为了验证快速煤质分析仪工作过程中的动态精密度,利用 A 公司的煤样进行动态精密度实验,并对灰分、全硫进行分梯度进行测试,其中灰分分为低灰(~6%)、中灰(~25%)和高灰(45%)三个梯度,全硫分为低硫(~0.6%)和高硫(~1.3%)两个梯度进行精密度和预测精度的测试计算,并和传统实验室人工检测方法、中子活化技术的国标值进行对比。结果如表 3~表 8 所示。

表 3 比对动态精密密度实验记录-灰分梯度 I

Tab. 3 Comparison of dynamic precision experimental records-ash gradient I

序号	分析仪示值 A_i	参比值 R_i	分析仪示值与参比值之差 d_i
1	6.39	6.52	0.13
2	6.40	6.52	0.12
3	6.44	6.52	0.08
4	6.54	6.52	0.02
5	6.47	6.52	0.05
6	6.60	6.52	0.08
7	6.12	6.52	0.40
8	6.28	6.52	0.24
合计	51.24	52.16	1.12

表 4 比对动态精密密度实验记录-灰分梯度 II

Tab. 4 Comparison of dynamic precision experimental records-ash gradient II

序号	分析仪示值 A_i	参比值 R_i	分析仪示值与参比值之差 d_i
1	24.76	24.96	0.20
2	24.81	24.96	0.15
3	24.63	24.96	0.33
4	24.36	24.96	0.60
5	25.10	24.96	0.14
6	25.52	24.96	0.56
7	24.61	24.96	0.35
8	25.00	24.96	0.04
合计	198.78	199.68	2.36

表 5 比对动态精密密度实验记录-灰分梯度 III

Tab. 5 Comparison of dynamic precision experimental records-ash gradient III

序号	分析仪示值 A_i	参比值 R_i	分析仪示值与参比值之差 d_i
1	44.45	44.88	0.43
2	44.87	44.88	0.01
3	44.87	44.88	0.01
4	43.79	44.88	1.09
5	44.24	44.88	0.64
6	44.17	44.88	0.71
7	43.35	44.88	1.53
8	45.11	44.88	0.23
合计	354.85	359.04	4.65

表 6 比对动态精密密度实验记录-梯度全硫 I

Tab. 6 Record of dynamic precision experiment-gradient total sulfur I

序号	分析仪示值 A_i	参比值 R_i	分析仪示值与参比值之差 d_i
1	0.615	0.65	0.03
2	0.589	0.65	0.06
3	0.500	0.65	0.15
4	0.509	0.65	0.14
5	0.448	0.65	0.20
6	0.548	0.65	0.10
7	0.493	0.65	0.16
8	0.431	0.65	0.22
合计	4.132	5.20	1.07

表 7 比对动态精密密度实验记录-梯度全硫 II

Tab. 7 Record of dynamic precision experiment-gradient total sulfur II

序号	分析仪示值 A_i	参比值 R_i	分析仪示值与参比值之差 d_i
1	1.301	1.34	0.04
2	1.365	1.34	0.03
3	1.285	1.34	0.05
4	1.331	1.34	0.01
5	1.293	1.34	0.05
6	1.267	1.34	0.07
7	1.165	1.34	0.18
8	1.438	1.34	0.10
合计	10.444	10.72	0.52

表 8 不同浓度梯度样本的检测误差结果

Tab. 8 Prediction error evaluations of various major industrial parameters under different content ranges

不同浓度的样本	灰分 梯度 I	梯度 灰分 II	梯度 灰分 III	梯度 全硫 I	梯度 全硫 II
方差	0.015 6	0.041 2	0.280 4	0.004 1	0.002 7
标准差	0.124 7	0.202 9	0.529 5	0.064 3	0.052 2
精密密度	0.320 6	0.521 4	1.360 8	0.165 3	0.134 2
准确度	0.139 5	0.295 3	0.581 7	0.133 5	0.065 3

从测试结果来看,低灰、中灰和低灰三个灰分梯度,高硫和低硫两个全硫梯度的测试精密度和准确度均优于中子活化技术检测准确度的国

标规定值,其中灰分的真值预测再现重复误差已经优于人工检测误差国标规定值。对高硫的煤样预测分析准确度已经优于人工检测误差的国标规定值,对比数据汇总至表 9 中。通过对本次测试中所涉及的煤的工业参数:灰分、挥发分、全硫和热值的预测结果进行分析,针对其重复性和真值再现性量化指标和人工检测、中子活化技术检测进行对比,其结果如表 9 所示,表格中所列的

数据其中 LIBS 的重复性限和再现性临界差是选用本次检测数据依照 GB/T19952-2005《煤炭在线检测仪器分析标准》计算得到,如需得到设备的稳定性和准确性则需要大量的数据进行支持。人工检测的重复性和再现性选用现行多个国家标准对实验室仪器的要求。中子活化的重复性和再现性数据来源 GB/T29161-2012《中子活化在线煤质分析标准》。

表 9 动态精密度对比数据汇总

Tab. 9 Summary of Dynamic Precision Comparison Data

项目		LIBS		人工		中子	
		重复性	再现性	重复性	再现性	重复性	再现性
灰分/%	≤ 15	0.32	0.14	0.2	0.3	1	1.2
	15~30	0.52	0.29	0.3	0.5	1.2	1.6
	≥ 30	1.36	0.58	0.5	0.7	2	1.5
挥发分/%	—	0.55	0.31	—	—	—	—
全硫/%	—	0.15	0.15	0.1	0.2	0.3	0.3
热值/(MJ·kg ⁻¹)	—	0.4	0.45			0.45	0.6

总的来说,开发的煤质分析系统对煤中灰分、挥发分、全硫、热值等常规工业参数的检测重复性和再现性已经接近人工检测,对灰分含量 $>30\%$ 的分析结果稍差,主要原因来源有两个:(1)建模中高灰煤样本量较少,用于机器学习的样本量未满足预测精度要求;(2)高灰煤样可能不是单一煤种(混煤)导致检测误差较大。对(2)中所提混煤样品,需要针对性单独进行建模,提升预测精度。

3 结 论

本文基于 LIBS 技术开发的快速煤质分析系统可以实现对煤质所含元素、工业参数进行快速定量分析。通过对工业现场的应用中的煤质各参数的测量精度、鲁棒性、设备的稳定性、测量精密度等技术参数分析,证明了基于 LIBS 技术的快速煤质分析技术具有较高的检测精度和稳定性,基本达到了离线国标的检测精准度,可以满足工业现场的应用需求。具有应用于煤质在线检测方面的广阔前景。

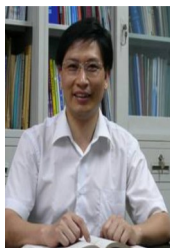
参考文献:

- [1] 宋健超,张雷,马维光,等. NIRS-XRF 联用的煤炭发热量高稳定检测[J]. 光学精密工程, 2023, 31(13): 1880-1889.
SONG J C, ZHANG L, MA W G, *et al.* Highly stable analysis of coal calorific value using combined NIRS-XRF [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2023, 31(13): 1880-1889. (in Chinese)
- [2] WANG X H, GUO G Q, B Q X, *et al.* Determining the temperature of aluminum plasma produced by laser-induced breakdown spectroscopy based on its ultraviolet emission spectra [J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2022, 65 (5) : 1229-1234.
- [3] SHETA S, AFGAN M S, HOU Z Y, *et al.* Coal analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a tutorial review [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(6): 1047-1082.
- [4] GAFT M, SAPIR-SOFER I, MODIANO H, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(12): 1496-1503.

- [5] GAFT M, DVIR E, MODIANO H, *et al.* Laser Induced Breakdown Spectroscopy machine for on-line ash analyses in coal[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(10): 1177-1182.
- [6] ROMERO C E, DE SARO R, CRAPARO J, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for coal characterization and assessing slagging propensity[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(1): 510-517.
- [7] ROMERO CE, YAO Z, DE SARO R, *et al.* Development and Demonstration of Laser-induced breakdown spectroscopy for in-situ, on-line coal analysis[C]. *International Pittsburgh Coal Conference*, 2011: 912-915.
- [8] ROMERO C E, SARO R D. LIBS Analysis for Coal[M]. 2019.
- [9] OTTESEN D K, WANG J C F, RADZIEMSKI L J. Real-time laser spark spectroscopy of particulates in combustion environments[J]. *Applied Spectroscopy*, 1989, 43(6): 967-976.
- [10] OTTESEN D K, BAXTER L L, RADZIEMSKI L J, *et al.* Laser spark emission spectroscopy for in-situ, real-time monitoring of pulverized coal particle composition[J]. *Energy & Fuels*, 1991, 5(2): 304-312.
- [11] MEUZELAAR H L C. Advances in coal spectroscopy[M]. New York: Plenum Press, 1992.
- [12] MOULIJN JA, NATER KA, CHERMIN HA. 1987 International conference on coal science : proceedings of the 1987 international conference on coal science, Maastricht, The Netherlands [J]. *Neurocomputing*, 1987, 71(4-6):26-30.
- [13] BLEVINS L G, SHADDIX C R, SICKAFOOSE S M, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy at high temperatures in industrial boilers and furnaces[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6107-6118.
- [14] DENG K L, WU J T, WANG Z, *et al.* Online compositional analysis in coal gasification environment using laser-induced plasma technology[C]. *Photorefractive Fiber and Crystal Devices: Materials, Optical Properties, and Applications XII*. San Diego, California, USA. SPIE, 2006, 6314: 230-237.
- [15] KURIHARA M, IKEDA K, IZAWA Y, *et al.* Optimal boiler control through real-time monitoring of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6159-6165.
- [16] STIPE C B, MILLER A L, BROWN J, *et al.* Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for measurement of silica on filter samples of coal dust[J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(11): 1286-1293.
- [17] 陈翊翔. 基于激光诱导击穿光谱技术的煤粉颗粒流检测及方法优化[D]. 广州:华南理工大学, 2022.
- CHEN Y X. *Study on Analysis Method Optimization of Coal Particle Flow Based on Laser Induced Breakdown Spectroscopy* [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022. (in Chinese)
- [18] CTVRTNICKOVA T, MATEO M P, YANEZ A, *et al.* Application of LIBS and TMA for the determination of combustion predictive indices of coals and coal blends[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(12): 5447-5451.
- [19] 陈世和, 陆继东, 张博, 等. 激光诱导击穿光谱法测量煤粉流的控制因素[J]. *光学精密工程*, 2013, 21(7): 1651.
- CHEN S H, LU J D, ZHANG B, *et al.* Controlable factors in detection of pulverized coal flow with LIBS[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(7): 1651. (in Chinese)
- [20] REDOGLIO D, GOLINELLI E, MUSAZZI S, *et al.* A large depth of field LIBS measuring system for elemental analysis of moving samples of raw coal [J]. *Spectrochimica Acta*, 2016, 116: 46-50.
- [21] WALLIS F J, CHADWICK B L, MORRISON R J S. Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(8): 1231-1235.
- [22] BODY D, CHADWICK B L. Simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(3): 1625-1629.
- [23] BODY D, CHADWICK B L. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 725-736.
- [24] CHADWICK B L, BODY D. Development and commercial evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy chemical analysis technology in the

- coal power generation industry [J]. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(1): 70-74.
- [25] NODA M, DEGUCHI Y, IWASAKI S, *et al.* Detection of carbon content in a high-temperature and high-pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57 (4) : 701-709.
- [26] YIN W B, ZHANG L, DONG L, *et al.* Design of a laser-induced breakdown spectroscopy system for on-line quality analysis of pulverized coal in power plants [J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63 (8): 865-872.
- [27] ZHANG L, GONG Y, LI Y F, *et al.* Development of a coal quality analyzer for application to power plants based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 113: 167-173.

作者简介:



刘树林(1964—),男,教授,博士生导师,毕业四川大学,现任西安科技大学电气与控制学院副院长,自动化专业代头人,教育部工程教育认证专家,国家科技奖评审专家。中国电源学会理事。主要研究方向,电力电子电路与系统,本安防爆电源等。E-mail: lsigma@163.com

通讯作者:



刘瑞斌(1977—),男,河北承德人,博士,教授,博士生导师,1999年于长春光机学院获得学士学位,2003年于长春光机学院获得硕士学位,2007年于中国科学院物理研究所获得博士学位,主要从事激光物质鉴定、激光与含能材料相互作用、新型检测光电技术等方面的研究。E-mail: liusir@bit.edu.cn